



(11) **EP 1 817 455 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.04.2013 Patentblatt 2013/15

(51) Int Cl.:
D21H 17/69 (2006.01) **D21H 17/67** (2006.01)
D21H 17/25 (2006.01) **D21H 11/16** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05824751.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/011758

(22) Anmeldetag: **03.11.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/048280 (11.05.2006 Gazette 2006/19)

(54) **CELLULOSEHALTIGER FÜLLSTOFF FÜR PAPIER-, TISSUE- ODER KARTONPRODUKTE SOWIE HERSTELLUNGSVERFAHREN HIERFÜR SOWIE EINEN SOLCHEN FÜLLSTOFF ENTHALTENDES PAPIER-, TISSUE- ODER KARTONPRODUKT ODER HIERFÜR VERWENDETE TROCKENMISCHUNG**

CELLULOSE-CONTAINING FILLING MATERIAL FOR PAPER, TISSUE, OR CARDBOARD PRODUCTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, PAPER, TISSUE, OR CARDBOARD PRODUCT CONTAINING SUCH A FILLING MATERIAL, OR DRY MIXTURE USED THEREFOR

CHARGE CONTENANT DE LA CELLULOSE POUR PRODUITS EN PAPIER, PAPIER DE SOIE OU CARTON ET SON PROCÉDE DE PRODUCTION, PRODUITS EN PAPIER, PAPIER DE SOIE OU CARTON CONTENANT LADITE CHARGE OU MÉLANGE SEC UTILISÉ POUR LEUR PRODUCTION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

- **RECKNAGEL, Ralf**
73494 Rosenberg (DE)
- **BRENDLE, Hans-Georg**
73479 Ellwangen (DE)

(30) Priorität: **03.11.2004 DE 102004053654**

(74) Vertreter: **GROSSE SCHUMACHER KNAUER VON
HIRSCHHAUSEN**
Patent- und Rechtsanwälte
Frühlingstrasse 43A
45133 Essen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.08.2007 Patentblatt 2007/33

(73) Patentinhaber: **J. Rettenmaier & Söhne GmbH +
Co. KG**
73494 Rosenberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 930 345 EP-A- 1 172 478
WO-A-97/01670 GB-A- 830 099
GB-A- 1 025 960 GB-A- 1 287 576
GB-A- 1 353 015

(72) Erfinder:
• **OZERSKY, Alex**
Richmond Hill ON, L4C 0B1 (CA)

EP 1 817 455 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft einen cellulosehaltigen Füllstoff für Papier-, Tissue- oder Kartonprodukte sowie Herstellungsverfahren hierfür sowie einen solchen Füllstoff enthaltendes Papier-, Tissue- oder Kartonprodukt oder hierfür verwendete Trockenmischung gemäß den Oberbegriffen der Patentansprüche 1, 39, 52 bzw. 38.

TECHNISCHER HINTERGRUND

10 **[0002]** Grundstoff für die Herstellung von Papier und Karton sind seit Jahrtausenden cellulosische Fasern, die aus verschiedenen pflanzlichen Rohstoffen hergestellt wurden. Heutzutage werden praktisch ausschließlich Cellulosefasern verwendet, die aus Holz gewonnen werden. Allen gemeinsam ist, dass es sich um langfasrige, in einem Nassmahlverfahren hergestellte Produkte handelt. Durch die große Faserlänge wird ein guter Verbund im Papier und Karton erreicht, der zur Blattbildung führt und der für die mechanische Festigkeit von höchster Bedeutung ist. Diese langfasrigen Produkte sind die Basis der Papier- und Kartonherstellung; ohne sie kann kein Papier oder Karton hergestellt werden. Ihr Verbund führt zur notwendigen Blattbildung. Sie können sich im Reinheitsgrad sowie in der Faserstruktur (Mahlgrad °SR) unterscheiden. Man kennt hoch aufgereinigte, ligninfreie Cellulosen ebenso wie ligninhaltige Fasern (Holzschliff, CTMP) sowie Recyclingfasern, die aus Altpapier gewonnen werden und dementsprechend noch mit diversen Verunreinigungen behaftet sind.

20 **[0003]** Feinteilige Produkte wie native Stärke, Calciumcarbonat, Kaolin oder Titandioxid werden aus verschiedenen Gründen im Produktionsprozess von Karton- und Papierfabriken eingesetzt. Aufgrund ihrer geringen Partikelgröße werden diese Produkte sehr leicht aus der Papierbahn ausgewaschen. Es bedarf zusätzlicher Maßnahmen, um die Retention in der Papierbahn wenigstens zu einem gewissen Grad zu erreichen. Damit sind aber höhere Kosten sowie andere technologische Nachteile verbunden. Nach Literaturangaben findet man auf schnell laufenden Papiermaschinen (> 1500 m/min) derzeit trotz polymerer Retentionsmittel oftmals unter 40 % Retentionsgrad der Füllstoffe und Pigmente.

25 **[0004]** Zusätzlich zu den oben genannten cellulosischen, verhältnismäßig langen Fasern werden spezielle, meist durch trockene oder feuchte Mahltechnologien zerkleinerte cellulosische Fasern als Additiv zur Herstellung von Kartonen und Papieren der Faserpulle zugesetzt, um höheres Volumen oder niedrigere Grammaturen, eine bessere Formation sowie eine schnellere Entwässerung zu erzielen. Diese Fasern weisen eine deutlich kürzere Faserlänge als oben beschriebenen blattbildenden Cellulosefasern auf. Ihre Einsatzmenge liegt unter 10%. Ihre Aufgabe besteht darin, die Blattbildung der langen Cellulosefasern so zu beeinflussen, dass die vorstehende genannten Effekte erzielt werden. Nachteilig sind hierbei die negative Beeinflussung der mechanischen Festigkeitswerte sowie im Fall von ligninhaltigen Additiven eine Verschlechterung des Weißgrads beim Fertigprodukt.

35 **[0005]** Die EP 0930 345 A2, von der die Erfindung ausgeht, offenbart einen Füller zur Herstellung von Papieren, um den Gehalt an Füller im Papler, unter Beibehaltung ausreichender Reißfestigkeit erhöhen zu können. Dazu wird in einem Nassprozess ein Pigment, ganz konkret ein anorganisches Pigment, mit fibrillierter Cellulose in flüssigen Zustand verührt. Hierdurch soll das Problem gelöst werden, ein hochwertiges Papier trotz reduziertem Verbrauch an Rohmaterial herzustellen, wobei die gewünschte Opazität, die einen höheren Fülleranteil im Papier erfordert, erreicht werden soll, ohne andere Papiereigenschaften, wie dessen Festigkeit, zu vermindern. Zur besseren Retention der Füllstoffe, die aber nicht im Fokus steht, wird in dieser Druckschrift vorgeschlagen, Calciumcarbonat mit kleinen Cellulosefasern aus der Reinigung von Cellulosefasern in einem nassen Prozess in jedem bekannten Mischer zu vermischen, denn es wird immer von einer Pulpe, einer breiigen Masse gesprochen. Als weitere Pigmente kommen gemäß dieser Druckschrift Kaolin, Talkum, Titanoxid, gemahlenes Calciumcarbonat, niedergeschlagenes Calciumcarbonat, Kalk, synthetische Silikate, Bariumsulfat und oder Aluminiumhydroxid in Betracht. Insgesamt verfolgt die EP 0 930 345 A2 das Ziel, ein "Netz" aus sorgsam und sehr fein aufbereiteten Fasern zu bilden, das die Additive zurückhalten soll, und Pigment mit den so aufbereiteten Fasern physikalisch so zu mischen, dass beide Partikelarten in gute Gleichverteilung vorliegen.

40 **[0006]** GB 1 287 576 offenbart ein Verfahren zur Herstellung anorganischer weißer Pigmente enthaltend optische Aufheller sowie entsprechende Pigmentpräparationen als auch ihre Verwendung in eingefärbten Kunststoffen.

50 **[0007]** GB 1 25960 stellt sich die Aufgabe, die Retention von Titandioxid während des Herstellprozesses von Papier zu erhöhen. Dazu schlägt sie vor, Titandioxidpartikel mit aminierten Polysecheriden zu coaten.

[0008] GB 1 363 016 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefüllten Papier, enthaltend Agglomerate von mineralischen Partikeln in Gegenwart von Wasser und einem quellbaren organischen Material synthetischer Kunatstoffe, Stärke oder Alginat.

55 **[0009]** EP 1 172 478 A1 betrifft ein Verfahren zum Beladen von In einer Faserstoffsuspension enthaltene Fasern mit Calciumcarbonat

[0010] WO 97/01 670 offenbart einen Füller für die Papierherstellung, der im Wesentlichen aus Calciumcarbonat besteht, dass auf die Oberfläche von "Noil-fibrils" niedergeschlagen wird.

DIE ERFINDUNG

[0011] Um den Additiv-Verbrauch zu vermindern und gegebenenfalls den Additiv-bedingten Behandlungsbedarf des bei der Herstellung von Papier-, Tissue- oder Kartonprodukten anfallenden Wassers zu reduzieren wird ein Füllstoff mit den Merkmalen des Anspruchs 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung mit den Merkmalen des Anspruchs 39, ein entsprechendes Papier, Tissue- oder Kartonagenprodukt nach Anspruch 52 sowie eine Trockenmischung nach Anspruch 38 vorgeschlagen. Bevorzugte Ausführungen und Anwendungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0012] Durch die Erfindung werden Additive für die Papier, Tissue- oder Kartonherstellung an die cellulosische Komponente des Füllstoffs gebunden, so dass sie auch in wässrigen Suspensionen zu einem erheblichen Anteil auf den Fasern haften bleiben. Hierbei können auch flüssige Substrate, wie Nassfestmittel oder optische Aufheller, zum Einsatz kommen, welche ohnehin in den Papierrezepturen eingesetzt werden. Da diese Fasern grob genug sind, um ohne Zusatzaufwand in der Papierbahn zu verbleiben, werden auch die auf der Oberfläche haftenden feinteiligen Komponenten in der Papierbahn gehalten.

[0013] Gegenüber der Dosage von pulverförmigem Pigment und Füllstoff liefert die erfindungsgemäße Neuentwicklung eine bessere Retention auf dem Blattbildner. Durch die Fixierung wird die Einsatzmenge an kostspieligen Additiven reduziert und weiterhin die Abwasserfracht verringert. Darüber hinaus werden aufwendige Verfahren wie Stärkekochung oder Leimpresse durch einfachere Verfahren in der Papierfabrik ersetzt.

[0014] Während "Fiber loading"-Verfahren eine Vorbehandlung mit flüssigem Calciumhydroxid sowie eine Umsetzung mit gasförmigem Kohlendioxid voraussetzt, liefert die erfindungsgemäße Neuentwicklung stabile Coatings mit einfachen mechanischen Verfahren.

[0015] Es wird also ein multifunktionseller mindestens ein Additiv aufweisender Füllstoff vorgeschlagen, welcher u. a. folgende Vorteile bieten kann:

1. Erhöhung der Drainage und Produktivität
2. Verbesserung der rheologischen Eigenschaften (im Vergleich zu Holzstoffen)
3. Verbesserung der Formation
4. Verringerung der Trocknungskosten
5. Erhöhte Dimensionsstabilität
6. Höheres Volumen
7. Erhöhte Füllstoff-Retention, im Einzelfall geringerer Retensionsmittel-Verbrauch
8. Verbessertes Sizing für Hydrophobie und Oleophobie
9. Erhöhter Weißgrad und bessere Bedruckbarkeit (im Vergleich zu Holzstoffen)
10. Höhere Opazität
11. Höhere Festigkeiten
12. Bessere Wirkung der Optischen Aufheller im Strich und bessere Bedruckbarkeit
13. Biozid-Ausrüstung
14. Flammwidrigkeit
15. Antistatische Eigenschaften
16. Kationisierung und Anpassung des Zeta-Potentials
17. Höhere Affinität zu Farbstoffen
18. Höherer Feststoffgehalt
19. Reduzierung der qualitativen Schwankungen bei Recyclingpapieren

[0016] Soweit der erfindungsgemäße Füllstoff Cellulose, Lignocellulose oder mikrokristalline Cellulose (d.h. eine cellulosische Komponente) aufweist, werden hierunter auch cellulosehaltige Vor- oder Zwischenprodukte verstanden, die noch andere pflanzliche Inhaltsstoffe umfassen, wie Eiweiß, Protein, Stärke und/oder mineralische Bestandteile und andere. Es ist also nicht zwingend erforderlich, eine chemische Aufbereitung des pflanzlichen Rohstoffes allzu weit zu treiben. Es können vielmehr pflanzliche Inhaltsstoffe in der cellulosischen Komponente enthalten sein, wobei deren Anteil nicht mehr als insgesamt 25% der cellulosischen Komponente betragen sollte.

[0017] Die Partikelgrößen der cellulosischen Komponente wird bevorzugt auf nicht mehr als 1 mm Partikelgröße, vorzugsweise nicht mehr als 0,5 mm Partikelgröße beschränkt werden, wobei zu kleineren Partikelgrößen hin keine Beschränkung erforderlich ist, da auch Partikelgrößen um Nanobereich erfolgreich einsetzbar sind.

[0018] Sofern die Additive in Teilchenform eingesetzt wird, betragen die Partikelgrößen vorzugsweise nicht mehr als 0,1 mm, vorzugsweise nicht mehr als 0,05 mm. Auch hier ist eine Begrenzung der Partikelgröße nach unten nicht erforderlich. Vielmehr ist darauf zu achten, dass die Partikelgröße der eingesetzten Additive in der Regel geringer, vorzugsweise deutlich geringer als die Partikelgröße der cellulosischen Komponente ist.

[0019] Das Massenverhältnis zwischen der cellulosischen Komponente und der Additivkomponente ist vorzugsweise nicht kleiner als 1 zu 10 und besonders bevorzugt nicht kleiner als 2 zu 10. In Richtung größerer Massenverhältnisse

ist keine Beschränkung erforderlich, da unter Umständen sehr geringe Additivmengen ausreichen können, um den erwünschten Effekt bei der Papier-, Tissue- oder Kartonherstellung zu erreichen. Ansonsten ist es auch möglich, die Additive in mehreren Schichten auf die Partikel der cellulosischen Komponente aufzubringen. Dies ermöglicht die Erreichung sehr kleiner Massenverhältnisse von cellulosischer Komponente zu Additivkomponente.

[0020] Als Additive, wie sie im Einzelnen noch weiter unten erwähnt werden, kommen nicht nur Additive in reiner Form in Betracht. Vielmehr können auch das Additiv enthaltene Rohstoffe in den Herstellungsprozess des erfindungsgemäßen Füllstoffs eingebracht werden, so dass die Rohstoffaufbereitung und das Fixieren oder Coaten der Additive auf den Partikeln der cellulosischen Komponente in einem Arbeitsprozess abläuft. So können z.B. stärkehaltige Rohstoffe, wie zum Beispiel Weichweizengriess, Haferkleie-Fraktionen, sowie extrudierte oder gekochte pregelatinisierte Stärken zum Einsatz kommen, um einerseits die Festigkeit des Papiers oder Kartons zu erhöhen oder andererseits den internen Verbund zwischen Faser und Coating-Substrat zu verbessern sowie das "Ausstauben" aus dem Papier zu verringern. Weiterhin können nanodisperse Cellulosen, z.B. auf Basis einer mikrokristallinen Cellulose, eingesetzt werden, um bei Streichmassen einen Trägerstoff, z.B. für optische Aufheller bereitzustellen, um Additive wie Polyvinylalkohol, Sprühstärke und CMC zumindest teilweise zu ersetzen und die Bedruckbarkeit zu verbessern.

[0021] Mit der Erfindung kann eine Vielzahl von verschiedenen wirkenden Füllstoffen für die Papier-, Tissue- oder Kartonproduktion verwirklicht werden. Die bevorzugten Ausführungsformen werden nachfolgend beschrieben:

[0022] Die nachfolgenden Füllstoffe haben das gemeinsame Konzept, Cellulosefasern insbesondere solchen von der Anmelderin, als Trägerstoff für traditionelle Papiermacher-Additive einzusetzen, um die Effektivität der Additive zu erhöhen, ihren Verbrauch zu verringern und die CSB-Abwasserfrachten zu verringern:

1) Ein neuartiges **Sizing-Compound**, welches aus Fasern und einem Sizing-Komplex besteht, der die Hydrophobie und / oder die Oleophobie der Papiere und Kartonagen, die Dauerhaftigkeit und Gleichförmigkeit der Leimung sowie die Retension des Leimungsmittels bei der Blattbildung verbessert. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellverfahren für Sizing-Compounds. Der Einsatz des Sizing-Compounds liefert ein verbessertes Preis-Leistungs-Verhältnis bei der Leimung.

2) Ein neuartiges **Mineral-Compound**, welches aus Fasern und Mineralien (Füllstoffe, Pigmente) besteht. Weißgrad und Lichtechtheit der eingesetzten Fasern wird durch die Oberflächenmodifizierung deutlich verbessert, wodurch der Einsatz auch in sehr hellen Kartonagen und Papieren möglich wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Leichtfüllstoff, der aus Fasern und Mineral besteht, für die Fertigung von Papier und Kartonage. Der Leichtfüllstoff kann das Volumen der Papieres, die Maschinengeschwindigkeit und die Füllstoff-Retension erhöhen.

3) Ein neuartiges **Stärke-Compound**, welches aus Fasern und nativer oder kationischer Stärke besteht und die Festigkeitswerte (Mullen Berstfestigkeit, Ply Bond Lagenfestigkeit, Tear Index, Tensile Index, Reißlänge, ..) bei identischer Grammaturn erhöhen kann oder eine Verringerung der Grammaturn ohne Festigkeitsverluste zulässt. Der Einsatz soll bevorzugt, aber nicht ausschließlich, im Wet End Bereich erfolgen. Die Stärke auf der Faser kann teilweise pregelatinisiert oder mit der Faser homogenisiert sein oder wiederum aus Stärkemischungen bestehen. Die Modifizierung der Faser mit Stärke führt zu einer Verbesserung der mechanischen Festigkeiten des Faserverbunds im Endprodukt. Gegenstand der Erfindung ist eine bessere Retension der Stärke in Papier und Kartonage, speziell bei Recycling-Papierstoff mit hoher anionischer Fracht und hohem Mineralstoff Anteil, um Papier und Karton mit einer höheren Festigkeit auszustatten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Fertigung einer neuen Type von festigkeitssteigenden Zusatzmitteln, wobei Fasern im Hochkonsistenz-Bereich oder trocken mit Stärke umgesetzt oder pregelatinisiert werden.

4) Ein neuartiges **Biozid-Compound**, welches aus Fasern und einem Biozid-Komplex besteht. Das Biozid kann auf der Oberfläche der Faser immobilisiert sein. Das Biozid-Compound kann zum Beispiel für Wellpappen-Rohpapiere und für Gipsfaserplatten im Wet-End Bereich eingesetzt werden.

5) Ein neuartiges **Aufheller-Compound**, welches aus Fasern oder mikrokristalliner kolloidaler Cellulose besteht und einen Optischen Aufheller enthalten kann. Der Aufheller kann auf der Oberfläche der Faser oder in einem Cellulose-Gel immobilisiert sein. Die Faser kann in Gegenwart von üblichen Bleichungsmitteln wie Wasserstoffperoxid, Sauerstoff oder Ozon gebleicht sein. Die Zubereitung kann weiterhin pulverförmige oder flüssige Aufheller enthalten, wie sie als optischer Aufheller für Lignocellulosen beschrieben sind.

6) Ein neuartiges **Antistatik-Compound**, welches aus Fasern und einem elektrisch ableitfähigem, antistatischem Zusatz besteht. Der antistatische Zusatz kann auf der Oberfläche der Faser immobilisiert sein.

EP 1 817 455 B1

7) Ein neuartiges **kationionisches Faser-Compound**, welches aus Fasern und einem Kationisierungsmittel besteht und zur Einstellung des Zeta-Potentials bei Kartonagen und Papieren dient.

8) Ein neuartiges **flammwidriges Faser-Compound**, welches aus Fasern und einem Flammenschutzmittel besteht und zur Einstellung der Schwerentflammbarkeit bei Kartonagen und Papieren dient.

9) Ein neuartiges **Flüssigharz-Faser-Compound**, welches aus Fasern und einem Flüssigharz oder einem Gel besteht und zur Einstellung der Festigkeit bei Kartonagen und Papieren dient.

Ausführungsbeispiel 1 - Sizing Compound

[0023] Es wurden Laborblätter zu 6.00 g bei 35° SR und einer Konzentration von 6 g / 4 Liter hergestellt. Die Laborblätter wurden in einen Trockenschrank bei 125°C über 2 Stunden getrocknet und bei Raumtemperatur über 4 Stunden konditioniert. Der Tropfentest wurde als Schnelltest mit 75% Ameisensäure durchgeführt. Speziell bei Prüfung mit dem Emtec- Penetrationstestgerät und beim Cobb 300 Wert zeigt sich deutlich ein verbessertes Leimungsergebnis.

Probe		AKD-Harz Vergleich	C100-33 AKD J	C 100-46 AKD J	C 100-67 AKD WM
Einsatzmenge AKD	%	3	3	3	3
Massezunahme	g/12 g	0.36	1.20	0.93	0.57
Tropfentest	sec	244	126		1593
Vorderseite					
Tropfentest	sec	285	175		2308
Rückseite					
Cobb 300 sec	g	52.2	39.8	42.7	37.1

Ausführungsbeispiel 2 - Stärke Compound

[0024] Es wurden aus 50 % Holzfaser ARBOCEL C 100 und 50 % nativer Kartoffelstärke von Fa. Aroostook mittels Verreibung gecoatete Faserstoffe hergestellt, die zur Herstellung von Laborblättern (157-158 g/m² bei 40°SR) eingesetzt wurden, bei zwei Einsatzmengen. Der iodometrische Stärkenachweis in den Faserstoffen belegt die gute Retension der Stärke in der Papierbahn; zusätzliche Retensionsmittel waren nicht notwendig. Eine Trockenmischung C 100 mit nativer Kartoffelstärke liefert auf dem Blattbildner keine nennenswerte Stärkeretension.

Compound	Absorption 580 nm	Gemessener Stärkegehalt im Papier	Stärke-Retension	Grammatur	Feuchte
	[% ISO]	[%]	[%]	[g/m ²]	[%]
C100 - 50 NPS	41.87	0.87	87	158	7.3
C100 - 50 NPS	62.83	1.60	78	157	8.1

Ausführungsbeispiel 3 - Stärke Compound

[0025] Stoffauflauf war OCC Fumish 60°, graue Faser, Grammatur 200 g/m², Mahlgrad 31 °SR. Es wurden Laborblätter mit 6 g pro 4 Liter auf Rapid Köthen Blattbildner hergestellt und nach Trocknung und Konditionierung auf Mullen Berstindex geprüft.

[0026] Es zeigt sich, daß das Faser-Stärke-Compound qualitativ ähnlich gut abschneidet wie pregelatinisierte Stärke.

Rezeptur	Grammatur	Mullen Berst-Index
	g/Blatt	kPa / g
Basis Stoffauflauf OCC - 60°	5.88 6.21	2.08 2.03
+5 % ARBOCEL C 100	6.69 6.85	2.00 1.93

EP 1 817 455 B1

(fortgesetzt)

Rezeptur	Grammatur	Mullen Berst-Index
	g/Blatt	kPa / g
+ 5 % ARBOCEL C 100	6.77	1.84
+ 5 % EmCat C-FF (kat. Kartoffelstärke)	6.55	2.07
+ 5 % ARBOCEL C 100	6.41	2.69
+ 5 % Pregel CPS Roquette CWS 45	6.54	2.68
+ 10 % C 100 - 50 CPS C (Compound mit 50% kat. Kartoffelstärke)	6.86 6.71	2.52 2.56

Ausführungsbeispiel 4 - Stärke Compound

[0027] Die Entwässerungsleistung im Millilitern [ml] mit dem Dynamic Drainage Jar (Mytec) zeigt, daß die Stärke-Compounds die Drainage der Papierbahn erhöhen und gleichzeitig nach Trocknung die Festigkeit erhöhen können.

[0028] Es wurde ein AP-Stoff (30° SR, Asche 15 %) bei 2.00 % Trockenstoff eingesetzt, der wiederum 3 - 7 % Stärke-Compound enthält. Das Stärke-Compound C 100-15 CS enthält 15 % kationische Maisstärke. Die Rührergeschwindigkeit war 300 Umdrehungen pro Minute auf SR-Sieb.

2% AP-Slurry		+ Zusatz C 100 - 15 CS				ohne Zusatz
Dosage	%	3	5	7	10	0
5 sec	g	166	168	175		148
30 sec	g	390	396	400		350
60 sec	g	519	524	530		463

Ausführungsbeispiel 5.1 - Mineral Compound

[0029] Compound-Proben wurden mittels Retsch Vibrationssieb über 5 Minuten bei 10 mm Amplitude fraktioniert. Die Asche wurde in einem Muffelofen über 4 Stunden bei 850°C bestimmt, wobei sich Calciumcarbonat zu Calciumoxid umwandelt; Titandioxid bleibt bei dieser Veraschung unverändert.

		Physikalische Trocken- Mischung # 1.1		Compound # 1.2		Physikalische Trocken- Mischung # 1.3		Compound # 1.4	
Zusammensetzung		LIGNOCEL C 120 +40% CaCO ₃	LIGNOCEL C 120 +40% CaCO ₃	LIGNOCEL C 120 +40% CaCO ₃	LIGNOCEL C 120 +40% CaCO ₃	ARBOCEL C 750 +50% CaCO ₃	ARBOCEL C 750 +50% CaCO ₃	ARBOCEL C 750 +50% CaCO ₃	ARBOCEL C 750 +50% CaCO ₃
Mineral / Pigment		Hydrocarb 10160	Hydrocarb 10160	Hydrocarb 10160	Hydrocarb 10160	Omyacarb 2GU	Omyacarb 2GU	Omyacarb 2GU	Omyacarb 2GU
Schüttgewicht	g/L	180	180	193	193	164	164	202	202
Feuchte	%	9.5	9.5	9.4	9.4	3.6	3.6	3.6	3.6
Aschegehalt der Siebfractionen Vibrationssieb :									
< 32 µm	% TS	32.3		20.2		21.3		4.9	
32 - 50 µm	% TS			19.4				31.2	
50 - 90 µm	% TS			23.3				48.0	
90 - 150 µm	% TS			26.4				11.2	
150 - 200 µm	% TS			36.6				4.0	

[0030] Die hohen Ascheanteile in allen Fraktionen zeigen, dass die mineralischen Komponenten in hohem Maße auf der Oberfläche der Faserpartikeln gebunden sind. Im Falle einer rein physikalischen Mischung sind Mineralpartikel überwiegend im Feinanteil < 32 µm zu finden.

Ausführungsbeispiel 5.2 - Mineral Compound

[0031] Mittels Mullen-Mischer (MM) und mittels Nara Hybridizer (NH) wurden verschiedene Compounds mit anorganischen Füllstoffen und Pigmenten hergestellt.

[0032] Das eingesetzte Titandioxid-Pigment war ein Rutil-Pigment von Kronos mit der Bezeichnung "Kronos 2050". 20 Gramm Compounds wurden in einem Waring Blender mit 200 ml Wasser für 1 Minute gerührt, dann auf 2 L Wasser verdünnt und mit Magnetrührer 5 Minuten gerührt, dann über ein 45 µm PP Tressengewebe (Luftdurchsatz 440 L / m² min) filtriert. Die Aschewerte wurden im Muffelofen bei 850°C bestimmt.

Verfahren	Compound	Asche vor Wäsche [%]	Asche nach der Wäsche [%]	Füllstoff-Retension [%]
NH	BE 600/10 TG - 30 TiO ₂	25.67	21.93	85.4
NH	BE 600/30 PU - 30 TiO ₂	27.78	18.02	64.9
NH	BWW 40 - 25 TiO ₂	18.58	12.33	66.4
MM	BWW 40 - 50 TiO ₂	49.56	36.05	72.7

Ausführungsbeispiel 6 - Aufheller Compound

[0033] Es wurden Optische Aufheller von Ciba Pforsee eingesetzt, um die Weiße der Cellulosefasern ARBOCEL BER 40 zu erhöhen. Diese Komponenten eignen sich wiederum in der Mischung für die Farbaufhellung von Cellulosen und MCC, insbesondere zur Verringerung des b* Wertes. Die erzielten Helligkeitswerte ermöglichen eine Umformulierung der Papiermasse unter Hinsicht auf "Light Fastness" und Rezepturkosten.

Mischung	Reflexion bei 440 nm [% ISO]	Weiße bei 460 nm [% ISO]
BER 40		86,2
BER 40 + 0,1% UVITEX BHT	105,4	101,2
BER 40 + 0,3% UVITEX BHT	110,4	102,8

Arbeitsmethoden

[0034] Der Mahlgrad wurde nach Schopper Riegler gemäß ISO 5267/1 bestimmt. Im Einzelfall wurde der Mahlgrad bei 35-750 ml Drainage mit dem DDJ Drainagemäßiggerät gegengeprüft, mit 1000 ml über 60 Sekunden bei 3.0 % TS und 20°C auf 60 mesh °SR Sieb. Die Filtratmenge [ml] nach 60 Sekunden entspricht dem CSF-Wert [ml].

[0035] Laborblätter mit 100 cm² wurden auf einem Rapid-Köthen-Blattbilder nach DIN 54358 /ISO 5269/2 hergestellt. Bei Laborblättern mit gleicher Grammatur wurde der Berstdruck als Mullen Burst Index bestimmt.

[0036] Die Weiße [% ISO] wurde als Reflexion bei 460 nm mittels Minolta Farbmeßgerät CM 3600 gemessen, Farbwerte gemäß CIE oder Hunter.

[0037] Der Aschegehalt wurde im Muffelofen bei 450°C (nach 5 Std.) beziehungsweise 850°C (nach 8 Std.) bestimmt. Der Stärkegehalt wurde durch eine iodometrische Titration nach Tappi T 419 om - 91 bestimmt.

[0038] Cobb Wert wurde gemäß ISO 535, EN 20535 sowie Tappi T441 bestimmt, sowie mit dem Emtec Penetrationsstestgerät.

[0039] Drainage und Retension wurden mit Mytek Drainage-Meßgerät bestimmt. Bei der Entwässerungsmessung wird die Fasersuspension in die Rührkammer gefüllt und nach Additiv-Zugabe einer Scherung unterzogen. Beim Meßvorgang wird die Suspension auf einem Sieb filtriert und die Filtratmenge gravimetrisch über die Entwässerungszeit. Rührgeschwindigkeit 300 Upm bei 2 % TS entsprechen den Prüfungen im Kartonbereich (Graubereich).

[0040] Bei der Retensionsmessung wird die Fasersuspension unter ständigem Rühren - ohne Aufbau einer Filterschicht - auf einem Sieb entwässert. Durch Bestimmung des Feststoffgehaltes im Filtrat bzw. nach Trocknung und Veraschung läßt sich die Gesamt- und Füllstoffretension berechnen.

[0041] Verschiedene Holzfaserstoffe wurden mit sehr feinteiligen mineralischen Additiven wie Titandioxid oder Calciumcarbonat durch reibende mechanische Kräfte gecoatet (durchschnittliche Partikelgröße der Mineralien: < 10 µm). Die eingesetzten Faserstoffe waren unter anderem.

EP 1 817 455 B1

Faserstoff	Struktur	Faserlänge Partikelgröße	Mahlgrad	Weißer [460 nm]
		µm	°SR	% ISO
LIGNOCEL C 120	Lignocellulose	120	11-12	54 - 57
LIGNOCEL CB 120	Lignocellulose	120		50 - 55
ARBOCEL B 600	Cellulose	60		86 - 90
ARBOCEL C 100	Lignocellulose	100	10-11	55 - 56
ARBOCEL C 750	Lignocellulose	80	14-16	58 - 60
VIVAPUR 101	Microkristalline Cellulose	50		85-91
ARBOCEL C 750 BRIGHT	Geblichte Lignocellulose	80	16-18	70 - 73
ARBOCEL CW 630 PU		40		60 - 61
ARBOCEL E 140	Lignocellulose	120		57 - 58

[0042] Es wurden folgende Komponenten eingesetzt :

Kationische Kartoffelstärke Hi-CAT® CWS 42 (Roquette Deutschland)
Partikelgröße bis 500 µm, Feuchte 8 %, Stickstoffgehalt unter 2 %

Kationische Maisstärke C* Bond HR 05946 und C* Bond HR 05947 (Cerestar Niederlande)
Partikelgröße 8 - 25 µm, Feuchte 10%, Stickstoffgehalt unter

Native Kartoffelstärke (Roquette Frankreich / Beinheim)
Partikelgröße 15-60 µm, Feuchte 12 %

Polyvinylamin-Harzlösung (BASF Deutschland)
Lupamin- und Basocoll-Marken, mit max. 9 % Stickstoffgehalt

Calciumcarbonat Hydrocarb "Grade 10160" (Omya Deutschland)
Partikelgröße 2-3 µm

Calciumcarbonat Omyacarb 2 GU (Omya Österreich / Gummern)
Partikelgröße 2 µm, PCC-Qualität, Feuchte 0.28 %, Weißer 90.2 %

Titandioxid "KRONOS 2050" (99% TiO₂, Rutil-Type, Kronos Deutschland)
Partikelgröße 1.1 - 2.5 µm, Weißer > 99.8 % gegenüber Bariumsulfat Standard

Titandioxid "TiPure 938" (99% TiO₂, Rutil-Type, DuPont Deutschland)
Partikelgröße 1.2 - 2.5 µm, Weißer > 99.6 % gegenüber Bariumsulfat Standard

Aquapel D 310 Alkyl Keten Dimer (Hercules)
Leimungsmittel für Papier auf Basis von Alkylketen-Dimer-Harz und Emulgator, Trockenstoffgehalt etwa 13 %

Alkylbernsteinsäureanhydrid ASA (Hercules)
Mittelviskoses Harz mit 100 % Wirksubstanz

Lodyne 2000 Fluorkohlenwasserstoff FDA (Ciba)
Ölige Flüssigkeit, 100 % Wirksubstanz, FDA Approval, für Lebensmittelkontakt geeignet

Oleophobol CO Fluorkohlenwasserstoff (Ciba)
Technischer Fluorkohlenwasserstoff, ohne FDA Approval

Tinofix AP Liquid Kationisierungsharz (Ciba England)
Additiv für Farbstoff-Fixierung und Bedruckbarkeit

Bedeutung der bzw. Erläuterungen zu den verwendeten Fachausdrücken und Abkürzungen:

in der Zusammenfassung

- 5 **[0043]** [Micro-Composite sind in diesem Zusammenhang Partikel kleiner 500 µm, die aus mehreren Phasen bestehen - zum Beispiel aus Cellulose, Lignin und Stärke].

in der Beschreibung der Erfindung

- 10 **[0044]** [Schopper-Riegler-Mahlgrad (°SR) ist die Drainagemessung von 1 Liter Stoffauflauf (Fasersuspension) mit 0.2 % Trockenstoff, gemäß EN ISO 5267-1].
[0045] [Holzschliff ist eine TMP-Holzfaser, die über einen Holzschleifer hergestellt wurde und im allgemeinen eine Weichholz-Langfaser ist].
[0046] [CTMP ist gebleichter chemo-thermomechanischer Pulp, also ein gebleichter, bei hoher Temperatur mit Chemikalien behandelter Faserstoff, der im Gegensatz zum Zellstoff noch viele Holzinhaltsstoffe enthält].
15 **[0047]** [Grammatur ist das Gramm-Gewicht des Papiers oder der Kartonage, gemessen in g /m²].
[0048] [Retensionsmittel liefern über Brückenbildung oder über kationische Ladung zusammen mit anorganischen Feinstoffen eine hohe Molmasse und verhindern die Auswaschung sehr feiner Partikel bei der Blattbildung, retendeieren also diese Partikel].
20 **[0049]** ["Fiber Loading" ist ein spezielles Coating-Verfahren, das zum Beispiel aus wässriger Calciumhydroxid-Lösung und Kohlendioxid-Gas eine Coating-Schicht von Calciumcarbonat auf der Faser liefert].
[0050] ["Mullen Burst" liefert den Berstdruck [kPa] sowie den Berst-Index [kPa m² / g] im trockenen Zustand, gemäß Tappi Methode T 80-7; ist also ein Maß für die mechanische Festigkeit von Papier oder Karton].
[0051] ["Ply Bond" liefert die interne Lagenfestigkeit [kPa], gemessen bei Zugbeanspruchung in vertikaler Richtung, gemäß Tappi Methode UM 808].
25 **[0052]** ["Tensile Index" und "Tensile Breaking Strength" sind die normierten Zugfestigkeiten, gemessen in prozentualer Auslenkung mittels Kraft-Weg-Aufnehmer pro Flächeneinheit].
[0053] [Die "Reißlänge" ist ein Maß für die statische Zugfestigkeit [km] unter dem Eigengewicht des Blattes, ähnlich der maximalen Bruchlast, allerdings bei konstanter Auslenkung nach Tappi Methode T 494 (DIN 53112)].
30 **[0054]** [Sauerstoff wirkt im elektronisch angeregten Singulett-Zustand als Bleichmittel in einer Peroxid-Bleichsequenz deutlich besser als Luft-Sauerstoff im Triplett-Grundzustand].
[0055] [Als Verbehandlung vor der Bleiche von Lignocellulosen sind Enzyme wie Ligninasen oder Cellubiohydrolasen sinnvoll].
[0056] ["Nassfestmittel" sind für Papiersorten wie zum Beispiel Tissue, Filterpapiere, Etikettenpapiere, Geld- und Wertpapiere und Teebeutelpapiere erforderlich; Basis der Naßfestmittel kann Polyamidoamin-Epichlorhydrin, Melamin-Formaldehyd oder Harnstoff-Formaldehyd sein].
35 **[0057]** ["Optische Fluoreszenz-Aufheller" sind alle organischen Moleküle, die UV-Licht absorbieren und blaues sichtbares Licht emittieren können].
[0058] [Die "Formation" ist eine ästhetische Beurteilung der Gleichförmigkeit des Blattes].
40 **[0059]** ["Nanodisperse Cellulose" ist eine scherkraft-empfindliche mikrokristalline Cellulose (MCC) mit entsprechender Partikelstruktur].
[0060] [Hohe "Opazität" bedeutet geringes Durchscheinen des Druckbildes bei graphischem Papier; die Messung erfolgt wiederum als Reflexionsmessung bei 457 nm mittels Farbmessgerät].
[0061] [CSB ist der chemische Sauerstoff-Bedarf [ml / kg] im Abwasser].
45 **[0062]** [Flockungsmittel, Störstoffbinder, Antislip-Additive und Zusätze zur Farbstoff-Fixierung können jeweils unterschiedlichen Stoffgruppen zugeordnet sein].
[0063] [Hydrophobierungsmittel in der Papierindustrie sind insbesondere die Chemikalien Alkylketendimer (AKD), Alkenylketendimer, Alkylbernsteinsäure und deren Derivate (A-SA), Kohlenwasserstoffharze und Collophoniumharze (Rosin), Fluorcarbonsäuren, Polycarbon-säuren, Fluororganyle, Säureamide, fluorhaltige Silane, Fluorsiloxane, sowie für saure Papiere auch Alaune und Aluminiumsulfat].
50

in den Patentansprüchen

- 55 **[0064]** ["Mullen Mischer" ist eine diskontinuierliche Impellermühle, die das Mahlgut einer Friktion unterwirft und gleichzeitig zerkleinert].
[0065] ["Nara Hybridizer" ist ein Technikumsgerät von Fa. Nara zur trockenen Zerkleinerung, Verfahren ähnlich einer Impellermühle].
[0066] ["SAE-Polymere" sind Styrol-Acrylat-Copolymere, wie sie für die Papierleimung eingesetzt werden].

- [0067] [LWC-Papier ist ein leichtgewichtiges gestrichenes Papier; Grammatik unter 26 pounds pro 1000 square feet].
- [0068] [Mattpapier ist ein relativ scheuerfestes gestrichenes oder maschinengestrichenes mattes Druckpapier].
- [0069] [Satinerte Papiere sind mit einem Finish seidenmatt bis hochglänzend ausgerüstete Papiere].
- [0070] [SC-Papier (Supercalendered Paper) ist eine Papiersorte, die über Kalanders eine sehr homogene glatte Oberfläche erhalten hat]
- [0071] [Zeitungsdruckpapier ist ein opakes dünnes Druckpapier auf Basis Deinkingstoff, Weichholz-TMP und Recyclingfaser, mit etwa 2 - 28 % Asche].
- [0072] [Tissue ist ein Vliesstoff mit einer Grammatik von etwa 8 - 35 g/m²].
- [0073] [Testliner für Wellenkarton und dergleichen wird aus Recyclingfaser hergestellt und hat meist eine Grammatik von 115 - 150 g/m²; wird überwiegend für Verpackung eingesetzt]
- [0074] [Fluting ist ebenfalls überwiegend aus Recyclingfaser hergestellt, mit spezieller Oberflächenbehandlung].
- [0075] [Size Press bezeichnet das Verfahren Leimung nach der Blattbildung].

Im Ausführungsbeispiel 1 - Sizing Compound

- [0076] [Der "Cobb Wert 300" bestimmt die Menge an Wasser, die von einem geleimten Papier in einer spezifischen Zeitspanne (hier: 300 Sekunden) unter Standardbedingungen aufgenommen wird, gemäß Tappi Methode T 441 und EN ISO 20535].
- [0077] [Der "Tropfentest" wird mittel Mikropipette durchgeführt und ermittelt die Zeit bis zur Absorption einer bestimmten Flüssigkeitsmenge Wasser oder Wasser-Isopropanol-Mischung].
- [0078] [Penetrationstests gemäß Tappi T 530 oder Tappi 433 bestimmen die Zeitspanne bis zum Durchschlagen einer Wasserschicht durch ein geleimtes Papier].

Im Ausführungsbeispiel 2 - Stärke Compound

- [0079] [Der iodometrische quantitative Stärke-Nachweis erfolgt über eine Titration mit einer Iod-Titerlösung].

Im Ausführungsbeispiel 3 - Stärke Compound

- [0080] ["OCC Furnish" ist ein spezieller brauner oder grauer Stoffauflauf aus Recycling-Faltschachtel-Kartonage (old corrugated containers), der Faserlängen 3-4 mm aufweisen kann]
- [0081] [Der "Rapid Köthen Blattbildner" ist ein Technikumsgerät zur Herstellung standardisierter Laborblätter mit Durchmesser 200 mm].
- [0082] [Der "Waring Blender" ist eine Maschine mit schnell-laufendem Rotor zur Mischung von Flüssigkeiten].

Im Ausführungsbeispiel 4 - Stärke Compound

- [0083] ["Dynamic Drainage Meßgerät" von Fa. Mytec ist ein Präzessions-Meßgerät zur Erfassung der Entwässerungsleistung von Faserstoffen, ohne die Bildung einer Anschwemmschicht].
- [0084] ["AP-Stoff" ist ein Altpapierstoff der europäischen Sorte A 12 oder vergleichbare Qualität].
- [0085] [Das SR-Sieb ist ein Maschensieb, wie es für die Schopper-Riegler-Messung eingesetzt wird].

Im Ausführungsbeispiel 5 - Mineral Compound

Im Ausführungsbeispiel 6 - Aufheller Compound

- [0086] ["Light Fastness" beschreibt die Prüfung auf Lichtechtheit nach Tappi].

Patentansprüche

1. Faserförmiger oder partikelförmiger Füllstoff für Papier-, Kartonagen- und Tissueprodukte, bei dem der Füllstoff eine erhöhte Retention aufweist, zumindest bestehend aus auf geringe Partikelgröße zerkleinerter oder vorliegender Cellulose, Lignocellulose oder Mikrokristalliner Cellulose (MCC) und mindestens einem Additiv, bei dem das Additiv in fester, flüssiger, amorpher oder mikrodisperser Form auf der Oberfläche der cellulosischen Komponente durch Energieeintrag aufgebracht und dadurch auf der Faseroberfläche gecoatet oder fixiert ist, wobei das Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe

- partikuläre oder granuläre Stärke, modifizierte Stärke, kationische Stärke oder Stärkeethern,
- Leimungsmittel (Sizing-Additiv),
- optischer Aufheller,
- Flammenschutzmittel,
- Blozide,
- Nassfestmittel oder
- Hydrophobierungsmittel,

2. Füllstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additiv-Komponente/n im wesentlichen durch thermomechanische Kräfte, Vernetzung oder Trocknung auf der Oberfläche der cellulosischen Fasern des Füllstoffs gecoatet oder fixiert ist/sind.
3. Füllstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Komponente aus einem Rohmaterial auf Basis von Holz, Zellstoff (wie Holz, Stroh, Bambus), Mikrokristalliner Cellulose (MCC), Baumwolle, Papierstoff, Rejekt-Stoff, Altpapier, Deinkingpapier, Holzschliff, TMP, (B)CTMP oder Ein- und Mehrjahrespflanzen (wie Häckselstroh, Sojaschalen, Haferspелzen, Dinkelspelzen, Reisschalen, Ramlé, Sisal, Bambus, Kenaf, Flachs, Hanf, Jute, Präriegras, Kapokfaser, Zuckerrübenpulpe, Miscanthus stammt.
4. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Additiv-Komponente/n ihrerseits bereits gecoatet, oberflächenmodifiziert, compoundiert oder mikrostrukturiert sind.
5. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgrößen des Füllstoffs unter 5 mm liegen, bevorzugt unter 2000 µm und besonders bevorzugt unter 400 µm.
6. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Masseverhältnis von cellulosischer Komponente zu Additiv mindestens 1/10, vorzugsweise mindestens 2/10 beträgt.
7. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** papiertypische Mineralien, Füllstoffe und/oder Pigmente als Additive.
8. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch**, dass die Additive Mineralien und/oder Pigmente in Gestalt von Kaolin, Talk, Titandioxid, gebrochenem Calciumcarbonat (GCC), gefälltem Calciumcarbonat (PCC), Kreide, Marmormehl, Silikat, Kieselsäure, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfid, Bariumtitanat, Korund und/oder Zinksulfid umfassen, die ggf. auch als wässrige Slurry in Gegenwart von pregelatinierter Stärke eingesetzt wurden.
9. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er partikuläre oder granuläre Stärke, modifizierte Stärke, kationische Stärke oder Stärkeethern als Additiv, ggf. in Gestalt eines die Stärke enthaltenden Rohstoffs oder Zwischenproduktes (Faser-Stärke-Mikrocompound), vorzugsweise unter Verwendung von Weizen (Grieß, Holzhackergrieß, Weizenschrot, Weizengraham, Weizendunst, Weizenfuttermehl, Weizenblattkleie, Futterweizenbruch), Hartweizen (Durum-Nockerlgrieß, Durum-Vollkomgrieß), Hafer (Haferschälkleie, Haferquetschkorn, Haferflockenmehl), Roggen (Roggenschrot, Roggenganzkorn, Roggenkleie, Roggenquetschkorn, Roggen-Futtermehl), Gerste (Gerstenquetschkorn, Gerstenschrot, Futtergerste), Getreide-Quellmehle, Mais (Maischrot, Maisbruch, Maisgrieß) oder weitere stärkehaltige Nebenprodukte (wie Kartoffelpulpe, Reisflocken, Sojamehl, Reiskleie, Dinkelmehl, Buchweizengrütze) als Rohstoff, umfasst.
10. Füllstoff nach Anspruch 9, bei dem die partikuläre oder granuläre Stärke native oder modifizierte Stärke ist, auf Basis von Kartoffel, Mais, Wachsmais, Weizen, Triticale, Gerste, Hafer, Roggen, Dinkel, Buchweizen, Reis, Tapioca, Sago und Sorghum.
11. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er Leimungsmittel als Additiv (Sizing-Additiv) umfasst.
12. Füllstoff mit einem Sizing-Additiv nach Anspruch 11, bei dem das Leimungsmittel Komponenten wie Alkylketendimer (AKD), Alkylbernsteinsäure und deren Derivate (ASA), Colophonharz (Rosin), Fluorkohlenwasserstoffe, fluorierte Carbonsäuren, Polycarbonsäuren und Säureamide, fluorhaltige Silane, und/oder Fluorsiloxane sowie, ggf., Zusätze, wie Natriumoleat, Betulinol, Tripalmitin, Polyaluminiumchlorid, Papiermacheralun oder Harzdispersionen (wie Styrol-Arcylat-, Polyurethan-Dispersionen), oder auch Komponenten der Oberflächenleimung wie SAE-Poly-

mere oder Polyurethan-Polymere, umfasst.

13. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen optischen Aufheller umfasst, und ggf., als homogenes Cellulose- oder MCC-Mikrocompound oder als nanodisperser Füllstoff für den Papierstrich vorliegt.
14. Füllstoff nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen flüssigen oder pulverförmigen Aufheller mit aromatischer und / oder teilweise ungesättigter aliphatischer Struktur umfasst, beispielsweise auf chemischer Basis von Stilben, Azoverbindungen, Stickstoff-Heterocyclen, Schwefelverbindungen und dergleichen; wobei die eingesetzten Fasern, ggf., in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, Sauerstoff oder Ozon gebleicht sind.
15. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Flammenschutzmittel umfasst.
16. Füllstoff nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flammenschutzmittel Borat, Borsäure, Phosphat, Phosphonat, Triphenylphosphinoxid, Polyoxazolidinon, Bromorganyle mit Antimontrioxid, mehrfach ungesättigte Kohlenstoffharze, Cashew Nut Shell Liquid CNSL, und/oder Arachidonsäure umfasst.
17. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Biozid umfasst, wobei das Biozid pulverförmig oder flüssig wahlweise zusammen mit Verdickern, Pflanzengummis, Carboxymethylstärke vorliegen kann.
18. Füllstoff nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Biozid eine anorganische oder organische Borverbindung, eine Stickstoff- oder Schwefelverbindung ist.
19. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Faser-Leichtfüllstoff für Papier-, Kartonagen- und Tissueprodukte, bei dem der Füllstoff eine erhöhte Rentension aufweist.
20. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Faser-Leichtfüllstoff für Papier-, Kartonagen- und Tissueprodukte, zur Volumenerhöhung.
21. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Stärke-Retension.
22. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Festigkeit.
23. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Sizing-Retention.
24. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verbesserung der Hydrophobie und/oder Oleophobie.
25. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit bei der Leimung.
26. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er einen antistatischen Zusatz umfasst, insbesondere ein elektrisch leitfähiges Substrat.
27. Füllstoff nach Anspruch 26 zur Leitfähigkeitsverbesserung von Papier- und Kartonprodukten, auch in der Gestalt eines Laminats.
28. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** weitere Additiv-Komponenten wie Bindemittel, Nassfestmittel, kationisierte Guar, Xanthan-Derivate, Polyimine, Polyvinylamine, Flockungsmittel, Nanopartikelsysteme, Störstoffbinder, Polymere, Antislip-Additive, Zusätze zur Farbstoff Fixierung, Aufheller, Entschäumer oder Konservierungsmittel.
29. Füllstoffe nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** er in Form eines Granulats, Mikrogranulats, Aufbau-
granulats, Pellets, Kompaktates, Formkörpers, Preßriegels oder Preßballens vorliegt, der auch redispersierbar sein kann.
30. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, für Anwendung im Bereich Zellstoffkarton, Recyclingkarton, Verpackungspapiere, Lebensmittelkarton, Ess-Schalen, Verpackungsschalen, LWC-Papier, Streich-Rohpapier, LWC-Rollenoffset, graphische Papiere, Mattpapier, kalan-drierte und satinierte Papiere, SC-Papiere, Wellpappen-Rohpapier,

Zeitungsdruckpapiere, Vliesstoffe und Tissue, Testliner und Fluting.

31. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, auch als Granulat, für Anwendung im Papierstrich zur Beschichtung von Papier oder Karton mit den gängigen Streichverfahren.
32. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, auch als staubarmes Granulat, **dadurch gekennzeichnet, dass** das er Füllstoffe wie natürliches Calciumcarbonat (GCC), gefälltes Calciumcarbonat (PCC), Kaolin (Aluminiumsilikat), calcinierte Kaoline, Talkum (Magnesiumsilikat), Marmormehl, Kalksteinmehl, Kreide, sowie Pigmente wie Titandioxid, Bariumsulfat, Bariumtitanat, Zinksulfid, Korund sowie stärkehaltige Produkte (native Stärke, kochstärke, kaltwasserlösliche Stärke, extrudierte oder vorgelatinisierte Stärke, kationisierte Stärke) auf Basis Weizen, Mais, Kartoffel, Tapioka, Reis oder Amaranth, sowie Aluminiumsalze, Alaune und Bindemittel wie Latex, oder Leimungsmittel, wie Caseinate, als Additiv umfasst.
33. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Komponente oder der Füllstoff kationisiert ist oder Zusätze (wie kationisierte Stärke, kationisierte Regeneratfaser, kationisierte Lignocellulose, Polyimin, Harnstoff-Glyoxal-Umsetzungsprodukte) umfasst, welche das Zetapotential ändern.
34. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung Nassfestmittel wie Harnstoff Formaldehyd-Harz oder Polyamidamin-Epichlorhydrin-Harze, Keten-Derivate oder Diketene umfasst.
35. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung Hydrophobierungsmittel (wie Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Silicon-Vinylharze, Montan- oder Carnaubawachs, Fluororganische Komponenten) oder ultrafeine Kolloide umfasst.
36. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv flammwidrig ist, wie Phosphatsalze, Boratsalze, mikroverkapselte Phosphonate), Carboxymethylcellulose Stärke (auch modifiziert und Derivate) Konservierungsmittel.
37. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Cellulosefaser überwiegend aus Cellulosederivaten oder Regeneratcellulosen besteht.
38. Trockenmischung aus Papier-Additiven, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfasst.
39. Verfahren zum Herstellen eines faserförmigen oder partikelförmigen Füllstoffs für Papier-, Tissue- und Kartonprodukte nach einem der Ansprüche 1 bis 37, zumindest bestehend aus auf geringer Partikelgröße zerkleinerter oder vorliegender Cellulose, Lignocellulose oder mikrokristalliner Cellulose (MCC)- und aus mindestens einem Additiv bei dem das Additiv in fester, flüssiger, amorpher oder mikrodisperser Form auf der Oberfläche der cellulosischen Komponente gecoated oder fixiert wird, in dem mechanische, insbesondere thermomechanische Energie in eine Mischung der cellulosischen Komponente mit der Additiv-Komponente eingetragen wird, um das mindestens eine Additiv auf der Oberfläche der cellulosischen Komponente zu fixieren oder zu coaten unter Berührung einer ausreichend langen Behandlungsdauer.
40. Verfahren nach Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische oder thermo-mechanische Energie in der Weise eingebracht wird, dass die Mischung Druck und interner Friktion innerhalb der Mischung ausgesetzt wird.
41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung von Faser-Compounds mit Mineral- und/oder Pigment-Additiven eine Vorrichtung aus der Gruppe Roller Mühle, Walzenkompaktor, Walzenstuhl, Kahl Presse, RIM (Rotor Inertia Mill), Hybridisator, Gyratory Mühle, Impellermühle, Mullen Mischer, Scheibenschwingmühle, Extruder, Strangpresse, Vertikal-kneter, Co-Kneter verwendet wird.
42. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40 zur Herstellung von Faser-Compounds mit Stärke, modifizierter Stärke, kationischer Stärke oder Stärkeethan, insbesondere nach Anspruch 9, bei dem, vorzugsweise, die Stärke durch die Einbringung der thermo-mechanischen Energie teilweise pre-gelatinisiert wird.
43. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung von Faser-Compounds mit Stärke, modifizierter Stärke, kationischer Stärke oder Stärkeether, insbesondere nach Anspruch 9, eine Vorrichtung aus der Gruppe Walzenmühle, Walzenkompaktor, Walzenstuhl, Kahl Presse, RIM (Rotor Inertia Mill), Hybridisator,

Gyratory Mühle, Impellermühle, Mullen Mischer, Extruder, Strangpresse, Vertikalkneiter, Co-Kneiter oder dergleichen verwendet wird.

- 5 44. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung von Faser-Compounds mit Sizing-Additiv gemäß Anspruch 11 oder 12 trockene cellulosische Fasern mit mindestens einem flüssigen Sizing-Additiv in einem Mischer, einem Intensiv-Mischer, einer Rotormühle, einer Sichtertermühle behandelt werden, um das Leimungsmittel auf der Oberfläche zu fixieren oder zu coat.
- 10 45. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, zur Herstellung von Faser-Compounds mit Optischem Aufheller gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cellulose oder Mikrokristalline Cellulose (MCC) mit einem flüssigen optischen Aufheller mittels Mischer, Rotormühle, Turbomühle, Prallmühle, Stiftmühle oder Sichtertermühle umgesetzt wird.
- 15 46. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, zur Herstellung von Faser-Compounds mit Flammenschutzmitteln gemäß Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Komponente mit einem flüssigen wasser-
verdünnbaren oder emulgierbaren Flammenschutzmittel mittels Bäckerschauelfmischer, Pflugscharmischer, Rotor-
mühle, Turbomühle, Prallmühle, Stiftmühle oder Sichtertermühle umgesetzt wird.
- 20 47. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, zur Herstellung von Faser-Compounds mit Biozid-Ausrüstung gemäß An-
spruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosische Komponente mit einem flüssigen wasser-verdünnba-
ren oder emulgierbaren Biozid mittels Bäckerschauelfmischer, Pflugscharmischer, Rotormühle, Turbomühle, Prall-
mühle, Stiftmühle oder Sichtertermühle umgesetzt wird.
- 25 48. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, zur Herstellung von Faser-Compounds mit antistatischem Zusatz gemäß
Anspruch 26 oder 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** trockene Fasern mit mindestens einem flüssigen leitfähigen
Harz oder einem leitfähigem Substrat oder einer leitfähigen Pigment-Paste umgesetzt werden.
- 30 49. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **gekennzeichnet durch** eine Verarbeitung der Faserstoffe über Granulier-
walzen (mit und ohne Friktion, mit und ohne Riffelung, mit und ohne Nockenbrecher), Walzen-Kompaktor (mit und
ohne Friktion), Brikettieranlage, Riegelpresse, Flachmatrize- oder Rundmatrize-Pelletpresse, Kalandrwerk, Ta-
blettiermaschine, Doppel- und Mehrfachwalzen-Granulierer, Wirbelschicht-Granulator, Granulermühle, Schlagsieb-
maschine, Granulat-Reiber (Reibschneider), Preßtisch, Transferpresse, Extruder, Co-Kneiter, Siebbandpresse oder
Strangpresse.
- 35 50. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten der Mischung für den
Papierstrich auf einer Size Press als pumpbare Formulierung verarbeitet werden, insbesondere in Gegenwart von
Calciumcarbonat, Kaolin, Bindemittel, Aufheller, Pigment, Carboxymethylcellulose (CMC), Kasein, niedermolekulare
Polyvinylalkohole oder löslicher Stärke oder weiteren Bestandteilen, wie sie für Strichrezepturen üblich sind.
- 40 51. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten der Mischung, insbeson-
dere für Walzenauftrag mit Rakel oder Mayer Barr, Verdickungs- und/oder Rheologiehilfsmittel umfasst, wie Car-
boxymethylcellulose (CMC), Xanthan, Cellulosegel.
- 45 52. Papier-, Tissue- oder Kartonprodukt, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Füllstoff nach einem der Ansprüche
1 bis 37 umfasst.

Claims

- 50 1. Fibre-like or particle-like filler for paper, cardboard and tissue products, in which the filler has an elevated retention,
at least consisting of cellulose, lignocellulose, or microcrystalline cellulose (MCC) which is intact or fragmented to
small particle size and at least one additive, in which the additive is applied to the surface of the cellulose component
in solid, liquid, amorphous or microdispersed form by input of energy and is thereby coated or fixed on the fibre
surface, wherein the additive is selected from the group
55
 - particulate or granular starch, modified starch, cationic starch or starch ethers,
 - sizing agent (sizing additive),
 - optical brighteners,

- flame retardants,
- biocides,
- wet strength agents or
- hydrophobizing agents.

5

2. Filler according to claim 1, **characterised in that** the additive component(s) is/are substantially coated or fixed to the surface of the cellulose fibres of the filler by thermo-mechanical forces, cross-linking, or drying.

10

3. Filler according to claim 1 or 2, **characterised in that** the cellulose component comes from a raw material based on wood, cellulose (such as wood, straw, bamboo), microcrystalline cellulose (MCC), cotton, papermaking stock, reject stock, old paper, deinking paper, ground wood pulp, TMP, (B) CTMP or annual and perennial plants (such as chopped straw, soybean pods, oat husks, spelt, rice husks, ramie, sisal, bamboo, kenaf, flax, hemp, jute, prairie grass, kapok fibre, sugar beet pulp, Miscanthus).

15

4. Filler according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the additive component(s), for their part, are already coated, surface-modified, compounded or microstructurized.

20

5. Filler according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the particle sizes of the filler lie below 5 mm, preferably below 2000 μm and especially preferably below 400 μm .

6. Filler according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the mass ratio of cellulose component to additive is at least 1/10, preferably at least 2/10.

25

7. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the additives comprise minerals, fillers and/or pigments typical of the paper industry.

30

8. Filler according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the additives comprise minerals and/or pigments in the form of kaolin, talc, titanium dioxide, fractured calcium carbonate (GCC), precipitated calcium carbonate (PCC), chalk, marble meal, silicate, silicic acid, barium sulfate, aluminium hydroxide, barium sulfide, barium titanate, corundum and/or zinc sulfide, which are also used as a water slurry in the presence of pregelatinized starch.

35

9. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the additive comprises particulate or granular starch, modified starch, cationic starch or starch ethers, possibly in the form of a raw material or intermediate product containing the starch (fibre-starch microcompound), preferably making use of soft wheats (semolina, wood splitter dust, shredded wheat, Graham wheat, coarse-grained wheat flour, wheat feed meal, wheat leaf bran, feed wheat scraps) hard wheats (durum fine-ground meal, durum whole grain meal), oats (oat husk bran, rolled oat grain, oatmeal), rye (coarse rye meal, whole grain rye, rye bran, rolled rye grains, rye feed meal), barley (crushed barley grain, barley meal, feed barley), sprouted cereal meal, corn (cornmeal, corn scraps, corn semolina) or other starch-containing byproducts (such as potato pulp, rice flakes, soy meal, rice bran, dinkel meal, buckwheat groats), as the raw material.

40

10. Filler according to claim 9, wherein the particulate or granular starch is native or modified starch, based on potato, corn, waxy corn, wheat, triticale, barley, oats, rye, dinkel, buckwheat, rice, tapioca, sago and sorghum.

45

11. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the additive comprises sizing agent (sizing additive).

50

12. Filler with a sizing additive according to claim 11, wherein the sizing agent comprises components such as alkyl ketene dimer (AKD), alkylsuccinic acid and its derivatives (ASA), colophony resin (rosin), fluorohydrocarbons, fluorinated carboxylic acids, polycarboxylic acids and acid amides, fluorine-containing silanes, and/or fluorosiloxanes, as well as optionally additives such as sodium oleate, betulinol, tripalmitin, polyaluminium chloride, papermaking alum or resin dispersions (such as styrene-acrylate, polyurethane dispersions), or also components for surface sizing, such as SAE polymers or polyurethane polymers.

55

13. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it further comprises an optical brightener and is optionally present as a homogeneous cellulose or MCC microcompound or as nanodispersed filler for paper coating.

14. Filler according to claim 13, **characterised in that** it further comprises a liquid or powder-like brightener with aromatic and/or partially unsaturated aliphatic structure, for example, on the chemical basis of stilbene, azo-compounds,

nitrogen heterocyclic compounds, sulfur compounds and the like; wherein the fibres used are possibly bleached in the presence of hydrogen peroxide, oxygen or ozone.

15. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it further comprises a flame retardant.

16. Filler according to claim 15, **characterised in that** the flame retardant comprises borate, boric acid, phosphate, phosphonate, triphenylphosphin oxide, polyoxazolidinone, bromoorganyls with antimony trioxide, polyunsaturated carbon resins, cashew nut shell liquid CNSL, and/or arachidonic acid.

17. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it comprises a biocide, wherein the biocide can be present in powder or liquid form, optionally together with thickeners, plant gums, carboxymethyl starch.

18. Filler according to claim 17, **characterised in that** the biocide is an inorganic or organic boron compound, a nitrogen or sulfur compound.

19. Filler according to any one of claims 1 to 7, as a fibre light filler for paper, cardboard and tissue products, in which the filler has an elevated retention.

20. Filler according to any one of claims 1 to 7, as a fibre light filler for paper, cardboard and tissue products, for volume enhancement.

21. Filler according to any one of claims 1 to 6, to increase the starch retention.

22. Filler according to any one of claims 1 to 6 to increase the strength.

23. Filler according to any one of claims 1 to 6 to increase the sizing retention.

24. Filler according to any one of claims 1 to 6 to improve the hydrophobicity and/or oleophobicity.

25. Filler according to any one of claims 1 to 6, to increase the stability during the sizing.

26. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it comprises an antistatic additive, especially an electrically conductive substrate.

27. Filler according to claim 26 to improve the conductivity of paper and cardboard products, also in the form of a laminate.

28. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised by** further additive components such as binders, wet strength agents, cationized guar, xanthane derivatives, polyimines, polyvinylamines, flocculating agents, nanoparticle systems, impurity binders, polymers, antislip additives, additives for pigment fixation, brighteners, defoamers or preservatives.

29. Filler according to claim 28, **characterised in that** it is present in the form of a granulate, microgranulate, pelletized granulate, pellet, compactate, molded body, press bar or press ball, which can also be redispersable.

30. Filler according to any one of claims 1 to 6, for use in the field of pulp cardboard, recycling cardboard, packaging papers, food cardboard, eating trays, packing trays, LWC paper, coated base paper, LWC roller offset, graphic papers, mat paper, calendered and satinized papers, SC papers, corrugated cardboard base paper, newspaper print papers, nonwovens and tissue, testliner and fluting.

31. Filler according to any one of claims 1 to 6, also as a granulate, for use in paper coating, for coating of paper or cardboard with the usual coating method.

32. Filler according to any one of claims 1 to 6, also as a low-dust granulate, further comprising fillers such as natural calcium carbonate (GCC), precipitated calcium carbonate (PCC), kaolin (aluminium silicate), calcined kaolins, talc (magnesium silicate), marble meal, limestone meal, chalk, as well as pigments like titanium dioxide, barium sulfate, barium titanate, zinc sulfide, corundum, as well as starch-containing products (native starch, cooking starch, cold watersoluble starch, extruded or pregelatinized starch, cationized starch) based on wheat, corn, potato, tapioca, rice or amaranth, as well as aluminium salts, alums and binders like latex, or sizing agents such as caseinates, as

additive.

33. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the cellulose component or the filler is cationized or contains additives (such as cationized starch, cationized regenerate fibres, cationized lignocellulose, polyimine, urea-glyoxal reaction products), which change the zeta potential.
34. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the mixture further comprises wet strength agents such as urea-formaldehyde resin or polyamidamine-epichlorohydrin resins, ketene derivatives, or diketenes.
35. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the mixture comprises hydrophobicizing agents (such as calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, silicone-vinyl resins, Montan wax or carnauba wax, fluoroorganic components) or ultrafine colloids.
36. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the additive is flame-retardant, such as phosphate salts, borate salts, micro-encapsulated phosphonates, carboxymethyl cellulose, starch (also modified starch and derivatives), preservatives.
37. Filler according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the cellulose fibre used comprises primarily cellulose derivatives or regenerated celluloses.
38. Dry mixture of paper additives **characterised in that** it comprises a filler according to any one of claims 1 to 6.
39. Method for making a fibre-like or particle-like filler for paper, cardboard and tissue products, according to any one of claims 1 to 37, at least consisting of cellulose, lignocellulose, or microcrystalline cellulose (MCC) which is intact or fragmented to small particle size and at least one additive, in which the additive is applied to the surface of the cellulose component in solid, liquid, amorphous or microdispersed form, wherein mechanical, especially thermo-mechanical energy is introduced into a mixture of the cellulose component with the additive component in order to fix or to coat the at least one additive on the surface of the cellulose component taking into account an adequately long treatment time.
40. The method according to claim 39, **characterised in that** the mechanical or thermo-mechanical energy is introduced in such a way that the mixture is subjected to pressure and internal friction within the mixture.
41. The method according to claim 39 or 40, **characterised in that** to produce fibre compounds with mineral and/or pigment additives, a device from the group of roller mill, roll compactor, cylinder mill, Kahl press, RIM (rotor inertia mill), hybridizer, gyratory mill, impeller mill, Mullen mixer, disk vibration mill, extruder, extrusion press, vertical kneader, co-kneader is used.
42. The method according to claim 39 or 40 to produce fibre compounds with starch, modified starch, cationic starch or starch ether, in particular according to claim 9, wherein the starch is preferably partially pre-gelatinized by introducing thermo-mechanical energy.
43. The method according to claim 39 or 40, **characterised in that** to produce fibre compounds with starch, modified starch, cationic starch or starch ether, in particular according to claim 9, a device from the group of roll mill, roll compactor, cylinder mill, Kahl press, RIM (rotor inertia mill), hybridizer, gyratory mill, impeller mill, Mullen mixer, disk vibration mill, extruder, extrusion press, vertical kneader, co-kneader, or the like is used.
44. The method according to claim 39 or 40, **characterised in that** to produce fibre compounds with sizing additive according to claim 11 or 12, dry cellulose fibres are treated with at least one liquid sizing additive in a mixer, an intensive mixer, a rotor mill, a sifter mill, in order to fix or to coat the sizing agent on the surface.
45. The method according to claim 39 or 40, for producing fibre compounds with optical brightener according to claim 13, **characterised in that** the cellulose or microcrystalline cellulose (MCC) is reacted with a liquid optical brightener by means of mixer, rotor mill, turbo-mill, impact crusher, pinned disk mill or sifter mill.
46. The method according to claim 39 or 40, for producing of fibre compounds with flame retardants according to claim 15 or 16, **characterised in that** the cellulose component is reacted with a liquid, water-dilutable or emulsifiable flame retardant by means of a baker's paddle mixer, ploughshare mixer, rotor mill, turbo-mill, impact crusher, pinned

disk mill or sifter mill.

47. The method according to claim 39 or 40, for producing fibre compounds with biocidal coating according to claim 18, **characterised in that** the cellulose component is reacted with a liquid, water-dilutable or emulsifiable biocide by means of a baker's paddle mixer, ploughshare mixer, rotor mill, turbo-mill, impact crusher, pinned disk mill or sifter mill.

48. The method according to claim 39 or 40, for producing fibre compounds with antistatic additive according to claim 26 or 27, **characterised in that** dry fibres are reacted with at least one liquid conductive resin or one conductive substrate or one conductive pigment paste.

49. The method according to claim 39 or 40, **characterised by** a processing of the fibre substance through granulating rolls (with and without friction, with and without fluting, with and without cam crusher), roll compactor (with and without friction), briquetting system, bar press, flat-die or round-die pelleting press, calendering layout, tableting machine, double and multiple-roll granulator, fluidized bed granulator, granulating mill, beater screen machine, granulate grater (grater shredder) machines, press table, transfer press, extruder, co-kneader, traveling screen press or extrusion press.

50. The method according to claim 39 or 40, **characterised in that** the components of the mixture for the paper coating are processed on a size press as pumpable formulation, especially in the presence of calcium carbonate, kaolin, binder, brightener, pigment, carboxymethyl cellulose (CMC), casein, low-molecular polyvinyl alcohols or soluble starch or other components as are typical of coating formulas.

51. The method according to claim 39 or 40, **characterised in that** the components of the mixture, especially for roll application with doctor blade or Mayer bar, comprises thickening and/or rheological adjuvants, such as carboxymethyl cellulose (CMC), xanthane, cellulose gel.

52. Paper, tissue or cardboard product, **characterised in that** it comprises a filler according to one of claims 1 to 37.

Revendications

1. Charge se présentant sous forme fibreuse ou particulaire pour produits en papier, carton et papier de soie, dans laquelle la charge présente une rétention accrue, composée au moins de cellulose, lignocellulose ou cellulose microcristalline (CMC) broyée ou existante en particules de faible taille et d'au moins un additif, dans laquelle l'additif est appliqué sous forme solide, liquide, amorphe ou microdispersée sur la surface du composant cellulosique par apport énergétique et est ainsi plaqué ou fixé sur la surface fibreuse, l'additif étant sélectionné parmi le groupe composé des éléments suivants :

- amidon particulaire ou granulaire, amidon modifié, amidon cationique ou éthers d'amidon,
- colle (additif de dimensionnement),
- éclaircissant optique,
- produit anti-flamme,
- biocides,
- agent stabilisateur d'humidité ou
- agent hydrofugeant.

2. Charge selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le ou les composants additifs sont plaqués sensiblement par des forces thermomécaniques, par réticulation ou séchage sur la surface des fibres cellulosiques de la charge.

3. Charge selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le composant cellulosique provient d'une matière première à base de bois, cellulose (comme du bois, de la paille, du bambou), cellulose microcristalline (CMC), coton, papier, matériau de rebut, vieux papier, papier désencré, pâte de bois, TMP, (B)CTMP ou plantes annuelles et polyanuelles (comme la paille, les écales de soja, balles d'avoine, balles d'épeautre, écales de riz, le ramin, sisal, bambou, kénaf, lin, chanvre, la jute, l'herbe de prairie, les fibres de kapok, la pulpe de betteraves rouges, le miscanthus).

4. Charge selon une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le ou les composants additifs sont pour leur part plaqués, modifiés en surface, agglomérés ou microstructurés.

EP 1 817 455 B1

5. Charge selon une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les tailles des particules de la charge sont inférieures à 5 mm, de préférence à 2000 μm et de manière particulièrement préférentielle à 400 μm .
6. Charge selon une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le rapport massique du composant cellulosique à l'additif est d'au moins 1/10, de préférence 2/10.
7. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée par** des minéraux, charges et/ou pigments typiques du papier faisant office d'additifs.
8. Charge selon une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** les additifs contiennent des minéraux et/ou pigments sous la forme de kaolin, talc, oxyde de titane, carbonate de calcium broyé (CCB), carbonate de calcium précipité (CCP), craie, poudre de marbre, silicate, acide silicique, sulfate de baryum, hydroxyde d'aluminium, sulfure de baryum, titanate de baryum, corindon et/ou sulfure de zinc qui ont éventuellement été incorporés sous forme de boue aqueuse en présence d'amidon pré-gélatiné.
9. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend comme additif de l'amidon particulaire ou granulaire, de l'amidon modifié, de l'amidon cationique ou des éthers d'amidon, le cas échéant sous la forme d'une matière première ou d'un produit intermédiaire contenant l'amidon (microcomposé de fibres et d'amidon), de préférence en utilisant comme matière première des balles molles (semoule, copeaux de bois, déchets de blé, farine de blé, poussière de blé, farine de blé fourragère, son de blé, brisures de blé fourrager), des balles dures (boulettes de blé dur complet, semoule de blé dur complet), avoine (son d'avoine, grains d'avoine pilés, farine de flocons d'avoine), seigle (déchets de seigle, grains de seigle entier, son de seigle, grains de seigle pilés, farine fourragère de seigle), orge (grains d'orge pilés, déchets d'orge, orge fourragère), farine fluide de céréales, maïs (déchets de maïs, brisures de maïs, semoule de maïs) ou autres produits secondaires contenant de l'amidon (comme la pulpe de pommes de terre, les flocons de riz, la farine de soja, le son de riz, la farine d'épeautre, le gruau de sarrasin).
10. Charge selon la revendication 9, dans laquelle l'amidon particulaire ou granulaire est un amidon naturel ou modifié à base de pomme de terre, maïs, maïs visqueux, blé, triticales, avoine, orge, seigle, épeautre, sarrasin, riz, tapioca, sagou et sorgho.
11. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient comme additif de la colle (additif de dimensionnement).
12. Charge contenant un additif de dimensionnement selon la revendication 11, dans laquelle la colle comprend des composants comme le dimère d'alkylate (DAK), l'acide alkylsuccinique et ses dérivés (ASA), la résine de colophonium (rosine), les hydrocarbures fluorés, les acides carboxyliques fluorés, les acides polycarboniques et les amides d'acides, les silanes contenant du fluor et/ou les fluorosiloxanes, de même que, le cas échéant, des additifs comme l'oléate de sodium, le bétulinol, la tripalmitine, le polychlorure d'aluminium, l'alun de potasse ou les dispersions de résine (comme les dispersions de styrène acrylate, de polyuréthane) ou même des composants de la colle superficielle comme des polymères SAE ou des polymères de polyuréthane.
13. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient un éclaircissant optique et se présente le cas échéant sous forme d'un composé homogène de cellulose ou d'un microcomposé MCC ou sous forme de charge nanodispersée pour le papier couché.
14. Charge selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'elle** contient un éclaircissant optique ou pulvérulent ayant une structure aromatique et/ou aliphatique partiellement insaturée, par exemple sur une base chimique de stilbène, composés azotés, hétérocycles d'azote, composés sulfurés et autres, les fibres utilisées étant le cas échéant décolorées en présence de peroxyde d'hydrogène, d'oxygène ou d'ozone.
15. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient un agent anti-flamme.
16. Charge selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** l'agent anti-flamme contient du borate, de l'acide borique, du phosphate, du phosphonate, de l'oxyde de triphénylphosphine, du polyoxazolidinone, du bromorganyle avec du trioxyde d'antimoine, des résines hydrocarbures multi-insaturées, du Cashew Nut Shell Liquid CNSL et/ou de l'acide arachidonique.
17. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient un biocide, ce biocide pouvant être

EP 1 817 455 B1

présent sous forme pulvérulente ou liquide au choix avec des épaississants, des gommes végétales, du carboxy-méthylamidon.

- 5 18. Charge selon la revendication 17, **caractérisée en ce que** le biocide est un composé de bore anorganique ou organique, un composé azoté ou soufré.
19. Charge selon une des revendications 1 à 7, faisant office de charge fibreuse légère pour les produits de papier, carton et papiers de soie, dans laquelle la charge présente une rétention accrue.
- 10 20. Charge selon une des revendications 1 à 7, faisant office de charge fibreuse légère pour les produits de papier, cartonnages et papiers de soie et permettant d'augmenter le volume.
21. Charge selon une des revendications 1 à 6, permettant d'augmenter la rétention d'amidon.
- 15 22. Charge selon une des revendications 1 à 6, permettant d'augmenter la solidité.
23. Charge selon une des revendications 1 à 6, permettant d'augmenter la rétention de dimensionnement.
24. Charge selon une des revendications 1 à 6, permettant d'améliorer l'hydrophobie et/ou l'oléophobie.
- 20 25. Charge selon une des revendications 1 à 6, permettant d'augmenter l'adhérence durable au collage.
26. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** contient un additif antistatique, en particulier un substrat conducteur électrique.
- 25 27. Charge selon la revendication 26, permettant d'améliorer la conductivité des produits de papier et carton, même sous forme de laminés.
- 30 28. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée par** d'autres composants additifs comme des liants, des stabilisateurs d'humidité, du guar cationique, des dérivés de xanthane, des polyamines, des polyvinylamines, des agents de flocage, des systèmes de nanoparticules, des liants de substances parasites, des polymères, des additifs anti-glissement, des additifs de fixation de colorants, des éclaircissants, des dé moussants ou conservateurs.
- 35 29. Charge selon la revendication 28, **caractérisée en ce qu'elle** se présente sous forme d'un granulé, microgranulé, granulé structurel, de pellets, compactats, corps moulés, barres pressées ou balles pressées pouvant aussi être redispersés.
- 40 30. Charge selon une des revendications 1 à 6, destinée à une utilisation dans le domaine du carton cellulosique, du carton recyclé, des papiers d'emballage, des cartons alimentaires, des barquettes alimentaires, des barquettes d'emballage, du papier LWC, du papier brut couché, du papier LWC offset en rouleaux, des papiers graphiques, du papier mat, des papiers calandrés et satinés, des papiers SC, du papier brut pour carton ondulé, des papiers d'impression de journaux, des non-tissés et papiers de soie, des couvertures spéciales et du papier cannelé.
- 45 31. Charge selon une des revendications 1 à 6, se présentant aussi sous forme de granulat, destiné à une utilisation dans le papier couché pour le revêtement de papier ou carton avec les procédés de couchage courants.
- 50 32. Charge selon une des revendications 1 à 6, se présentant aussi sous forme de granulat dégageant peu de poussière, **caractérisée en ce qu'elle** contient comme additifs des charges comme du calcium de carbonate naturel (GCC), carbonate de calcium précipité (CCP), kaolin (silicate d'aluminium), des kaolins calcinés, du talc (silicate de magnésium), de la poudre de marbre, de la poudre de calcaire, de la craie, de même que des pigments comme le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, le titanate de baryum, le sulfure de zinc et des produits contenant de l'amidon (amidon naturel, amidon de cuisson, amidon soluble dans l'eau froide, amidon extrudé ou pré-gélatiné, amidon cationique) à base de blé, maïs, pomme de terre, tapioca, riz ou amarante, ainsi que des sels d'aluminium, aluns et liants comme le latex ou les colles comme les caséinates.
- 55 33. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le composant cellulosique ou la charge est cationique ou contient des additifs (comme de l'amidon cationique, des fibres régénérées cationiques, de la ligno-cellulose cationique, polyamine, des produits de transformation urée/glyoxal) qui modifient le potentiel zeta.

34. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le mélange contient des stabilisateurs d'humidité comme de la résine de formaldéhyde urée ou des résines de polyamidine épichlorohydrine, des dérivés de cétène ou dicétènes.
- 5 35. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le mélange contient des agents hydrofugeants (comme du stéarate de calcium, du stéarate de magnésium, du stéarate de zinc, des résines vinyliques de silicone, de la cire de montan ou de carnauba, des composants fluoro-organiques) ou des colloïdes ultrafins.
- 10 36. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'additif est anti-flamme, comme les sels de phosphate, les sels de borate, les phosphonates micro-encapsulés, la carboxyméthylcellulose, l'amidon (également modifié et ses dérivés), les conservateurs.
- 15 37. Charge selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la fibre cellulosique utilisée est composée majoritairement de dérivés de cellulose ou de celluloses régénérées.
38. Mélange sec d'additifs de papier, **caractérisé en ce qu'il** contient une charge selon une des revendications 1 à 6.
- 20 39. Procédé de fabrication d'une charge fibreuse ou particulaire pour produits en papier, papier de soie et carton selon une des revendications 1 à 37, composée au moins de cellulose, lignocellulose ou cellulose microcristalline (CMC) broyée ou existante en particules de faible taille et d'au moins un additif, dans lequel l'additif est plaqué ou fixé sous forme solide, liquide, amorphe ou microdispersée sur la surface du composant cellulosique en appliquant de l'énergie mécanique, en particulier thermomécanique, dans un mélange de composant cellulosique et de composant additif, afin de fixer ou de plaquer l'au moins un additif sur la surface du composant cellulosique en veillant à une durée de traitement suffisamment longue.
- 25 40. Procédé selon la revendication 39, **caractérisé en ce que** l'énergie mécanique ou thermomécanique est apportée de manière à ce que le mélange soit exposé à de la pression et à une friction interne dans le mélange.
- 30 41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé en ce que**, pour fabriquer des composés fibreux avec des additifs minéraux et/ou pigmentés, on utilise un dispositif du groupe constitué du broyeur à rouleaux, compacteur à cylindres, métier à cylindres, de la presse Kahl, du RIM (Rotor Inertia Mill), de l'hybridisateur, du broyeur giratoire, broyeur à roue, mélangeur Mullen, broyeur vibrant à disque, de l'extrudeuse, la presse de coulée continue, du pétrisseur vertical, du copétrisseur.
- 35 42. Procédé selon la revendication 39 ou 40 pour la fabrication de composés fibreux avec de l'amidon, de l'amidon modifié, de l'amidon cationique ou des éthers d'amidon, en particulier selon la revendication 9, dans lequel l'amidon est de préférence partiellement pré-gélatiné par apport d'énergie thermomécanique.
- 40 43. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé en ce que**, pour fabriquer des composés fibreux avec de l'amidon, de l'amidon modifié, de l'amidon cationique ou des éthers d'amidon en particulier selon la revendication 9, on utilise un dispositif du groupe constitué du broyeur à rouleaux, compacteur à cylindres, métier à cylindres, de la presse Kahl, du RIM (Rotor Inertia Mill), de l'hybridisateur, du broyeur giratoire, broyeur à roue, mélangeur Mullen, broyeur vibrant à disque, de l'extrudeuse, la presse de coulée continue, du pétrisseur vertical, du copétrisseur.
- 45 44. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé en ce que**, pour fabriquer des composés fibreux avec de l'additif de dimensionnement selon la revendication 11 ou 12, des fibres cellulosiques sèches sont traitées avec au moins un additif de dimensionnement liquide dans un mélangeur, un mélangeur intensif, un broyeur à rotor, un broyeur trieur afin de fixer ou de plaquer la colle sur la surface.
- 50 45. Procédé selon la revendication 39 ou 40 pour la fabrication de composés fibreux avec de l'éclaircissant optique selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la cellulose ou cellulose microcristalline (CMC) est transformée avec un éclaircissant optique liquide à l'aide d'un mélangeur, broyeur à rotor, turbobroyeur, broyeur à broches ou broyeur à impact.
- 55 46. Procédé selon la revendication 39 ou 40 pour la fabrication de composés fibreux avec des éclaircissants optiques selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** le composant cellulosique est transformé avec un agent anti-flamme liquide, diluable dans l'eau ou émulsifiable à l'aide d'un mélangeur à pales de boulangerie, d'un mélangeur cisailleur à soc, d'un broyeur à rotor, d'un turbobroyeur, d'un broyeur à impact, d'un broyeur à broches ou

d'un broyeur trieur.

47. Procédé selon la revendication 39 ou 40 pour la fabrication de composés fibreux avec un système de biocides selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** le composant cellulosique est transformé avec un biocide liquide diluable dans l'eau ou émulsifiable au moyen d'un mélangeur à pales de boulangerie, d'un mélangeur cisaillleur à soc, d'un broyeur à rotor, d'un turbobroyeur, d'un broyeur à impact, d'un broyeur à broches ou d'un broyeur trieur.

48. Procédé selon la revendication 39 ou 40 pour la fabrication de composés fibreux avec un additif antistatique selon la revendication 26 ou 27, **caractérisé en ce que** des fibres sèches sont transformées avec au moins une résine liquide conductrice ou un substrat conducteur ou une pâte pigmentée conductrice.

49. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé par** une transformation des substances fibreuses à l'aide de cylindres de granulage (avec et sans friction, avec et sans cannelage, avec et sans concasseur à cames), d'un compacteur à cylindres (avec et sans friction), d'une installation de production de briquettes, d'une presse à barreau, d'une presse à pellets à matrice plate ou ronde, d'une unité de calandrage, d'une machine à faire des comprimés, d'un granulateur à cylindres doubles et multiples, d'un granulateur à couche tourbillonnante, d'un broyeur granulateur, d'un cribleur à choc, d'une râpe à granulés (broyeur à râpe), d'une table de presse, d'une presse de transfert, d'une extrudeuse, d'un copétrisseur, d'une presse à bande trieuse ou d'une presse à coulée continue.

50. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé en ce que** les composants du mélange pour le papier couché sont transformés sur une presse de dimensionnement sous la forme d'une formulation pouvant être pompée, en particulier en présence de carbonate de calcium, kaolin, liant, éclaircissant, pigment, carboxyméthylcellulose (CMC), caséine, alcools de polyvinyle faiblement moléculaires ou d'amidon soluble ou autres composantes comme habituellement pour les recettes de papier couché.

51. Procédé selon la revendication 39 ou 40, **caractérisé en ce que** les composants du mélange, en particulier destinés à être appliqués sur un cylindre avec une racle ou une barre Meyer, contiennent un agent d'épaississement ou de rhéologie comme la carboxyméthylcellulose (CMC), le xanthane, le gel de cellulose.

52. Produit de papier, papier de soie ou carton, **caractérisé en ce qu'il** contient une charge selon une des revendications 1 à 37.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0930345 A2 [0005]
- GB 1287576 A [0006]
- GB 125960 A [0007]
- GB 1363016 A [0008]
- EP 1172478 A1 [0009]
- WO 9701670 A [0010]